Über die Kupplung von Diazoniumsalzen mit Ketohydrazonen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Konrad Schmidt

aus Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juli 1929.

Kallmünz

Buchdruckerei von Michael Laßleben.

1930

B0:165

Referent: Universitäts-Professor
Geheimrat Dr. M. Busch.

Dekan: Universitäts-Professor
Dr. R. Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsangabe.

Kupplung zwischen:

1. Benzoldiazoniumchlorid und Acetophenonphenylhydrazon.
2. Benzoldiazoniumchlorid und Acetophenon-p-brom-phenylhydrazon.
3. Benzoldiazoniumchlorid und Acetophenon-asym.-m-xylylhydrazon.
4. p-Nitrophenyldiazoniumchlorid und Acetophenon-asym-m xylylhydrazon.
5. p-Nitrophenyldiazoniumchlorid und Acetophenonphenylhydrazon.
6. p-Nitrophenyldiazoniumchlorid und Acetophenon-p-bromphenylhydrazon.
7. m-Dinitrophenyldiazoniumchlorid und Acetophenonphenylhydrazon.
8. p-Bromphenyldiazoniumchlorid und Acetophenonphenylhydrazon.
9. Benzoldiazoniumchlorid und Benzophenonphenylhydrazon.
10. p-Nitrophenyldiazoniumchlorid und Benzophenonphenylhydrazon.
11. Benzoldiazoniumchlorid und Desoxbenzoïnphenylhydrazon.
12. p-Nitrophenyldiazoniumchlorid und Desoxbenzoinphenylhydrazon.
13. Benzoldiazoniumchlorid und Acetophenonbenzylphenyl-hydrazon.
14. p-Nitrophenyldiazoniumchlorid und Acetophenonbenzylphenylhydrazon.
15. Benzoldiazoniumchlorid und Acetophenonoxim.
16. Benzoldiazoniumchlorid und Acetophenonanil.
17. p-Nitrophenyldiazoniumchlorid und Acetophenonanil.

Theoretischer Teil.

Die ersten näheren Angaben über Formazylverbindungen finden sich bei E. Bamberger[1] und H. v. Pechmann.[2] Sie verstanden darunter Verbindungen, welche den einwertigen Atomkomplex eines Azohydrazons:

$$-C\begin{matrix}-N=N-Ar \\ =N-NH-Ar\end{matrix}$$

enthalten, der als „Formazyl" bezeichnet wird. Was die Entstehung dieser Verbindungen anbelangt, so ist nach Ansicht obengenannter Forscher folgendes zu berichten: Bei der Einwirkung von Diazoniumverbindungen auf Hydrazone, welche einen primären Hydrazonrest enthalten und nachstehende Formel besitzen:

$$Ar-NH-N=C\begin{matrix}-X \\ -Y\end{matrix}$$

werden x und y in Form ihrer Hydroxylverbindungen abgespalten und gleichzeitig durch den Phenylazorest ersetzt, unter der Voraussetzung, daß x und y leicht abspaltbare Atome oder Atomgruppen, wie Wasserstoff, Carboxyl, Carboxyalkyl oder Säurerest sind. Sie erhielten z. B. Formazylazobenzol als Endprodukt bei der Reaktion zwischen Phenyldiazoniumhydroxyd und Brenztraubensäurealdehydphenylhydrazon, wie es folgende Gleichungen näher erläutern:

a. $$CH_3-CO-C\begin{matrix}-H \\ =N-NH\cdot C_6H_5\end{matrix} + HO\cdot N=N\cdot C_6H_5 =$$

$$CH_3-CO-C\begin{matrix}-N=N-C_6H_5 \\ =N-NH-C_6H_5\end{matrix} + H_2O$$

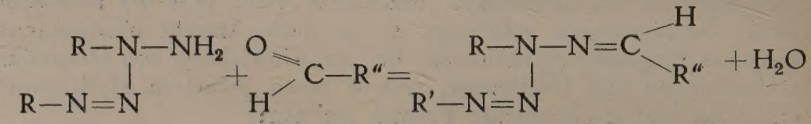
b. $$CH_3-CO-C\begin{matrix}-N=N-C_6H_5 \\ =N-NH-C_6H_5\end{matrix} + HO-N=N-C_6H_5 =$$

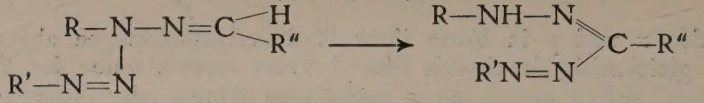
$$C\begin{matrix}-N=N-C_6H_5 \\ =N-NH-C_6H_5 \\ -N=N-C_6C_5\end{matrix} + CH_3COOH$$

Vor kurzem haben Busch und Pfeiffer[3] in einer interessanten Arbeit den Mechanismus der Formazylbildung neuerdings studiert und sind auf Grund ihrer Versuche zu einer andersartigen

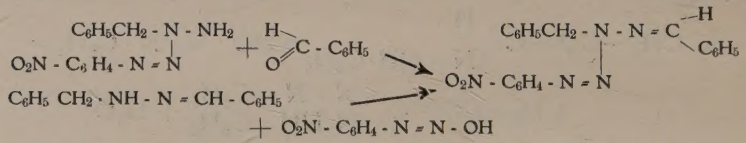
1. Ber. 25, 3201 (1892)
2. Ber. 25, 2175 (1892)
3. Ber. 59, S. 1162.

Auffassung gelangt. Ausgehend von der Tatsache, daß Formazylbildung nicht eintritt, wenn asymetrische sekundäre Hydrazone angewandt werden, zogen sie den Schluß, daß das Imidwasserstoffatom dabei eine wesentliche Rolle spielen muß. Sie nehmen an, daß das Diazoniumsalz nur an dieser Stelle in die Hydrazonmolekel einzugreifen vermag, sich ein Diazohydrazon bildet und dieses sich zum Formazylkörper umlagert. Gestützt wird diese Ansicht durch die Feststellung,[4] daß Diazohydrazide mit Aldehyden unter Bildung von Formazylverbindungen reagieren, ein Prozeß, der nur dadurch zu erklären ist, daß die primär gebildeten Benzaldiazohydrazide eine intramolekulare Umlagerung zum Formazylkörper erfahren, entsprechend folgender Gleichungen:

a. 

b. 

Zudem konnten sie feststellen, daß p- Nitrobenzoldiazo- benzylhydrazid und Benzaldehyd einerseits, und p- Nitrobenzoldiazoniumhydroxyd und Benzalbenzylhydrazon andererseits, den gleichen Körper nach folgendem Schema liefern:



Es dürfte hierin ein weiterer Beweis für ihre Anschauung, daß die Formazylbildung über die Zwischenstufe der Diazohydrazide geht, zu erblicken sein.

Aufgabe vorliegender Arbeit war es, nun festzustellen, ob entsprechend diesen Erfahrungen Ketohydrazone mit Diazoniumsalzen kuppeln und wie sich die zu erwartenden Diazohydrazone verhalten, da hier eine Umlagerung zum Formazylkörper nicht möglich erscheint und nach Ansicht von Bamberger und H. v. Pechmann am Carbonyl befindliche Alkyle nicht eliminiert werden.

Um diese Frage zu klären, ließ sich zunächst Benzoldiazoniumchlorid auf Acetophenonphenylhydrazon einwirken. Das Ketohydra-

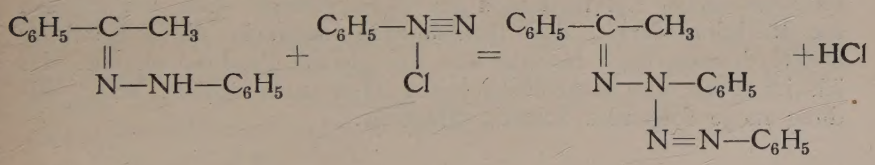
4. Ber. 59 S. 1162 (1926)

zon wurde in Alkohol gelöst und das Diazoniumsalz in fast neutraler wässeriger Lösung bei 0^0 darauf einwirken lassen. Obwohl eine Reaktion eintrat, konnte das bei solcher Versuchsanordnung gezeitigte Ergebnis wenig befriedigen, da die Ausbeute an entstandenem Endprodukt sehr gering und zudem starke Verharzung eingetreten war. Bei einer großen Reihe von Versuchen wurde in alkohlischer Lösung gearbeitet, wobei das Diazoniumsalz zuvor in festem Zustand isoliert worden war.

Beim Benzoldiazoniumchlorid und den später erwähnten Hydrazonen versagte auch diese Arbeitsmethode. Nach langwierigen Versuchen fand ich endlich, daß das Reaktionsprodukt nur dann zu fassen ist und auch die Ausbeute eine befriedigende ist, wenn ich das Ketohydrazon in Benzol löste und es mit der alkohlischen Suspension des Diazoniumsalzes bei 0^0 versetzte. Da die alsbald unter Stickstoffentwicklung einsetzende Reaktion zu einer starken Erwärmung führte, mußte in jedem Falle gekühlt werden. Bemerkenswert ist die spontane Farbvertiefung nach rotviolett der zuvor schwach gelbgefärbten Ausgangslösungen. Die entstandenen Produkte lösen sich in conz. Schwefelsäure mit roter bis violetter Farbe und zeigen ausnahmslos schwach basische Eigenschaften.

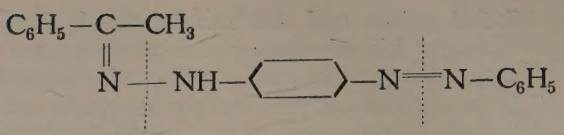
Um an Hand einer größeren Versuchsreihe die Vorgänge studieren zu können, wurden einerseits in das Diazoniumsalz an Substituenten die Nitrogruppe und Brom eingeführt, andererseits verschiedenartige Ketohydrazone angewandt.

Lasse ich Benzoldiazoniumchlorid auf Acetophenonphenylhydrazon einwirken, so müßte, soll das von Busch und Pfeiffer[5] dargelegte Reaktionsschema auch für Ketohydrazone Gültigkeit haben, das Diazoniumsalz am Imidstickstoff des Hydrazons eingreifen und zu einem Diazohydrazon im Sinne folgender Gleichung führen:

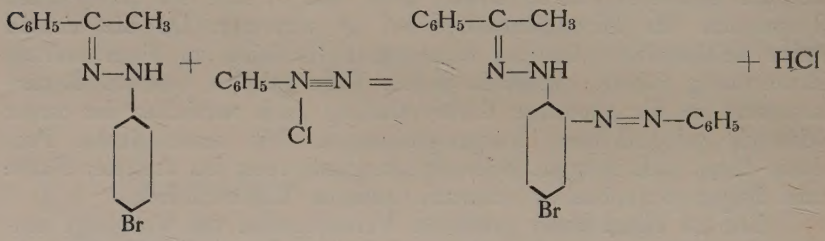


Ich fand jedoch, daß der hieraus erhaltene Körper auf Grund seines Verhaltens eine andere Konstitution besitzen muß. Er liefert nämlich bei der Reduktion p-Phenylendiamin, neben Acetophenon und Anilin, ein Ergebnis, das nur mit folgender Formel im Einklang zu bringen ist:

5. Ber. 59, S. 1162.

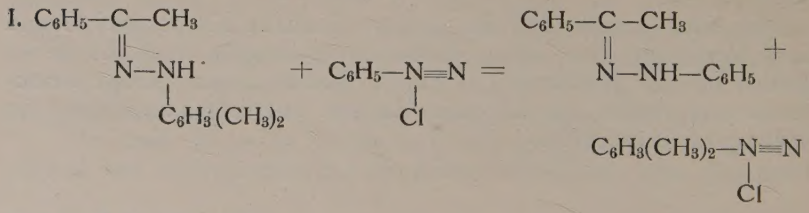


Eine Umlagerung zur Formazylverbindung kann, wie ohne weiteres ersichtlich ist, nicht stattfinden. Der Reaktionsverlauf zwischen Benzoldiazoniumchlorid und Acetophenon-p-brom-phenylhydrazon zwingt zu der Annahme, daß hierbei der Phenylazorest in o-Stellung zum Imidstickstoff eingreift, da die p-Stellung besetzt ist, laut folgender Gleichung:



Die angeführten Beispiele deuten darauf hin, daß der durch Busch und Pfeiffer[6] demonstrierte Reaktionsmechanismus der Formazylbildung für die Kupplung zwischen Diazoniumsalzen und Ketohydrazonen keine Gültigkeit hat, es sei denn, daß Diazohydrazone als nicht faßbare Zwischenprodukte entstehen.

Höchst auffallend gestaltet sich der Verlauf der Reaktion, wenn in der Hydrazongruppe zwei Methylgruppen vorhanden sind, wie im asym.-meta- Xylylhydrazon des Acetophenons; diese beeinflussen die Reaktion derart, daß Benzoldiazoniumchlorid die Abspaltung der Hydrazongruppe bewirkt und das gleiche Produkt entsteht, das ich im Falle des nichtsubstituierten Hydrazons erhielt. Seine Bildung möge folgendes Schema erläutern:



6. B 59, S 1162 (1926)

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5-C-CH_3 \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; N-NH-C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5-N\equiv N \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; Cl \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CH_3 \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; N-NH-C_6H_4-N=N-C_6H_5 \end{array} + HCl$$

Dabei muß demnach zunächst ein Phenylazorest an die Stelle des abgespalteten Xylylhydrazonrestes getreten, also intermediär Acetophenonphenylhydrazon entstanden sein, das nun weiterhin, wie oben dargelegt, mit einem zweiten Molekül Diazoniumsalz unter Bildung von Acetophenonphenylhydrazon — azobenzol reagiert.

Aehnlich verläuft die Reaktion, wenn man mit Nitrophenyldiazoniumsalz kuppelt. Hierbei ergab sich wieder die merkwürdige Tatsache, daß der Hydrazonrest des angewandten Hydrazons im Endprodukt nicht mehr vorhanden ist.

Läßt man Nitrobenzoldiazoniumchlorid auf Acetophenonphenylhydrazon einwirken, so entsteht das Nitrophenylhydrazon des Acetophenons, wie nachstehende Gleichung dies näher erklärt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CH_3 \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; N-NH-C_6H_5 \end{array} + O_2N-C_6H_4-\begin{array}{c} N\equiv N \\ | \\ Cl \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CH_3 \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; N-NH-C_6H_4-NO_2 \end{array} + \begin{array}{l} C_6H_5-N\equiv N \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\;\; Cl \end{array}$$

Der Vorgang ist so zu deuten, daß das Diazoniumsalz und der Hydrazonrest ihre Rolle tauschen, letzterer abgespalten wird und das Phenyldiazoniumchlorid entsteht, welches unter Stickstoffentwicklung zerfällt. An die Stelle des abgespalteten Phenylhydrazins tritt die Nitrophenylhydrazingruppe. Jeder Zweifel an diesem eigenartigen Reaktionsverlauf wurde behoben, als ich das gleiche Produkt aus dem p- Bromphenylhydrazon von Acetophenon und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid erhielt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CH_3 \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; N-NH-\langle\;\;\rangle Br \end{array} + O_2N-C_6H_4-\begin{array}{c} N\equiv N \\ | \\ Cl \end{array} =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-CH_3 \\ \quad\quad\;\; \| \\ \quad\quad\;\; N-NH-C_6H_4-NO_2 \end{array} + Br-\langle\;\;\rangle \begin{array}{c} N\equiv N \\ | \\ Cl \end{array}$$

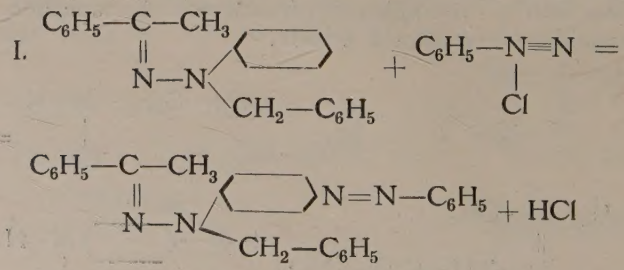
und schließlich die Synthese des fraglichen Hydrazins auch direkt aus Acetophenon und p- Nitrophenylhydrazin bewerkstelligen konnte. Bei Verwendung von Dinitrodiazoniumsalzen erhält man im Falle des Acetophenon-phenylhydrazons das Dinitrophenylhydrazon, seine Entstehung ist analog dem Verlauf beim Mononitrodiazoniumsalz zu deuten.

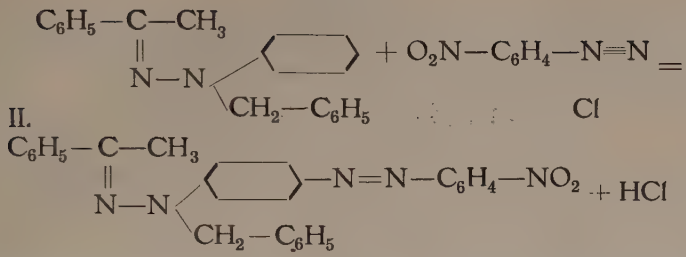
Beim Benzophenonphenylhydrazon konnte zwar mit Benzoldiazoniumchlorid eine Reaktion beobachtet werden, es entstand eine tiefdunkelrote Reaktionsflüssigkeit, deren Weiterverarbeitung jedoch ergab, daß nur relativ wenig Farbstoff entstanden und der größte Teil des Hydrazons unverändert geblieben war. Der Versuch wurde nicht weiter verfolgt, nachdem ich gefunden hatte, daß in vorliegendem Falle selbst bei der Kupplung mit Nitrophenyldiazoniumchlorid der Hydrazinrest im Molekül erhalten bleibt, hier also im Gegensatz zu Acetophenonphenylhydrazon das Nitrophenyl-azo-phenylhydrazon des Benzophenons gebildet wird. Der Hydrazinrest scheint also im Benzophenon viel fester zu haften wie im Acetophenon.

Die Versuche mit Desoxybenzoinphenylhydrazon zeigten, daß hier die Reaktion analog wie bei Acetophenonphenylhydrazon verläuft. Ich erhielt mit Benzoldiazoniumchlorid das Desoxybenzoinphenylhydrazon-azobenzol, im Falle des Nitrobenzoldiazoniumchlorids das Desoxybenzoin-nitro-phenylhydrazon.

Außerdem wurde der Kupplungsvorgang bei Hydrazon von sekundären Hydrazinen verfolgt, wobei die intermediäre Bildung von Diazohydrazonen ausgeschlossen ist, wofern nicht etwa Abspaltung eines Alkyls bezw. Aryls aus dem Diakyl bezw. Aryl hydrazon stattfindet.

Für diese Versuche wurde das Acetophenonbenzylphenylhydrazon herangezogen und dieses sowohl mit Phenyl- wie Nitrophenyldiazoniumsalz zusammengelegt. Ich fand, daß in beiden Fällen der Hydrazonrest im Kupplungsprodukt verbleibt, der Prozeß also folgendermaßen vor sich geht:





II.

Mit diesem Befund wird die oben ausgesprochene Vermutung, es könnten bei dem Kupplungsprozeß primär Diazohydrazide entstehen, sehr unwahrscheinlich. Weiterhin konnte festgestellt werden, daß Diazoniumsalze weder mit Ketoximen noch mit Ketonen allein reagieren. Der Benzolkern des Acetophenons wird also durch die Einführung von basischen Gruppen nicht kupplungsfähig.

Bei der Reaktion zwischen Benzoldiazoniumchlorid unnd Autophenonanil in alkoholischer Lösung bei 0^0, zeigte sich, daß das Anil gespalten wird, das Diazoniumsalz hydrolysiert und unter Wirkung der dabei entstehenden Salzsäure, das freiwerdende Anilin mit dem Diazoniumsalz unter Bildung von p- Amiwazobenzol reagiert.

Zusammenfassend lassen sich auf Grund vorgenannter Versuche feststellen:

1. Benzoldiazoniumchlorid kuppelt mit den Phenylhydrazonen und p= Bromphenylhydrazonen kuppelt mit den Phenylhydrazonen benzoins, als Vertreter fettaromatischer Ketohydrazone, unter Bildung von Azohydrazonen, wobei im Falle des p=Bromphenylhydrazons die Kupplung in O-Stellung zur Imidwasserstoffgruppe des Hydrazons, sonst in p=Stellung stattfindet.

2. Die Anwesenheit von Alkylgruppen im Hydrazonrest bewirkt schon durch Benzoldiazoniumchlorid dessen Abspaltung, wobei sich an der Reaktion 2 Moleküle Diazoniumsalz beteiligen.

3. Mono und Dinitrodiazoniumsalze führen bei der Kupplungsreaktion eine Abspaltung des Hydrazonrestes herbei, es entstehen die entsprechenden Nitrophenylhydrazone.

4. Bei Benzophenonphenylhydrazon, sowie bei Hydrazonen aus sekundären Hydrazinen, bleibt der Hydrazonrest im Molekül erhalten, auch bei Anwendung der Nitrodiazoniumsalze, es entstehen die entsprechenden Azohydrazone.

5. Acetophenonanil und Benzoldiazoniumchlorid reagieren auffallender Weise insofern miteinander als das Anil unter den angeführten Versuchsbedingungen Zersetzung erlitt, und das freiwerdende Anilin mit dem Diazioniumsalz unter Bildung von p- Aminoazobenzol zusammenging.

Praktischer Teil.

Acetophenonphenylhydrazon und Benzoldiazoniumchlorid.

Das Acetophenonphenylhydrazon wurde entgegen der in der Literatur [7] angegebenen Darstellungsmethode gewonnen, indem molekulare Mengen des Ketons und Phenylhydrazins in conz. alkoholischer Lösung unter Zugabe von einigen Tropfen Eisessig sich selbst überlassen wurden. Nach kurzer Zeit begann unter starker Selbsterwärwärmung die Kondensation, wobei sich das Hydrazon als dicker Kristallbrei abscheidet. Das Produkt hat nach dem Trocknen auf dem Tonteller den geforderten Schmelzpunkt 105° und ist diese Art der Gewinnung wegen des raschen und einwandfreien Reaktionsverlaufes der früheren Methode vorzuziehen.

Zu einer Lösung von 2 gr. Ketohydrazon in 50 ccm Alkohol, welche auf 0° gekühlt ist, ließ ich die ebenfalls gut gekühlte wässrige, fast neutrale, molekulare Lösung von Benzoldiazoniumchlorid zufließen. Es macht sich alsbaldige Gasentwicklung und eine Farbvertiefung nach Rotviolett der zuvor schwach gelben Ausgangslösungen bemerkbar. Nach einstündigem Stehen in Eiswasser filtrierte ich von unverändertem Hydrazon ab und versetzte mit viel Wasser. Dabei fällt ein rotbraun gefärbtes Produkt an, das aus Alkohol, worin es ziemlich schwer löslich ist, in feinen, zu Drusen vereinigten gelben Nadeln kristallisiert und den Schmelzpunkt 161° zeigt. Ligroin löst den Körper schwer, Benzol leichter, Aceton sehr leicht. Conz. Schwefelsäure nimmt ihn mit kirschroter Farbe auf, durch Wasserzusatz wird er daraus wieder unverändert ausgefällt. Die Ausbeute betrug nur 0,2 gr. Um die oben erwähnte Abscheidung unveränderten Hydrazons zu vermeiden, stellte ich das Diazoniumsalz in fester Form dar und ließ dieses in alkoholischer Lösung (7 gr. in 20 ccm) auf 10 gr. Ketohydrazon gelöst in 50 ccm Alkohol bei 0° einwirken. Während des Zutropfens trat lebhafte Stickstoffentwicklung und Farbvertiefung nach Rotviolett ein. Nach Beendigung der ersteren verdünnte ich mit dem gleichen Volumen Wasser, wobei die violette Farbe der zunächst entstandenen salzsauren Base verschwindet, Dissoziation zur Farbbase eintritt, die sich in Aether mit rotbrauner Farbe löste. Trotzdem ich diesen Versuch sehr oft unter ganz den gleichen Versuchsbedingungen wiederholte, späterhin diese auch variierte, gelang es mir nicht mehr, das gewünschte Azohydrazon aus der Reaktionsflüssigkeit zu iso-

7. Reisseneggtr Ber. 16, S. 662.

lieren; stets fiel ein gelbgefärbtes Produkt an, das sich als mehr oder weniger gefärbtes Acetophenonphenylhydrazon erwies. Schließlich habe ich den Versuch in der Weise abgeändert, daß ich 3 gr. des Hydrazons in 30 ccm Benzol unter Zugabe von etwas Alkohol löste und bei 0° mit der alkoholischen Lösung von 4 gr. Diazoniumsalz versetzte.

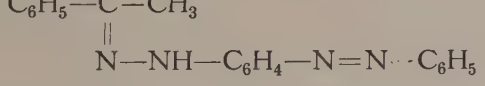
Dabei resultierten nach 1 stündigem Stehen in Eiswasser unter den oben erwähnten Reaktionserscheinungen 5 gr. salzsaures Rohprodukt das zur Entfernung von Diazoniumsalz mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurde. Beim Behandeln mit warmen ammoniakalischen Alkohol fiel die goldgelbe Base an, die durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Ausbeute an reiner Base 1,5 gr. = 33% der theoretischen.

Analysen:

0,1305 gr. Sbst. 0,3631 gr. CO_2 0,0704 H_2O
0,1133 gr. Sbst. 0,3248 gr. CO_2 0,0655 gr. H_2O
$C_{20}H_{18}N_4$
ber. 76,43% C gef. 75,88% C 6,03% H
5,7 % H 75,92% C 6,10% H
0,1037 gr. Sbst. 16,6 ccm N (20° 734 mm)
$C_{20}H_{18}N_4$ ber. N 17,83% gef. N 18,07%

Mol. Gew. Bestimmung nach Beckmann (Siedepunkt) 0,316 gr. Sbst. in 35,005 gr. Methanol: $\Delta = 0{,}025^0$
$C_{20}H_{18}N_4$ ber. Gew. 314 gef. Mol. Gew. 317.

Mol. Gew. Bestimmung nach Beckmann (Siedepunkt) 0,252 gr. Sbst. in 34,865 gr. Aceton $\Delta = 0{,}04^0$
$C_{20}H_{18}N_4$ ber. Mol. Gew. 314 gef. Mol. Gew. 307



Reduktion obigen Produktes.

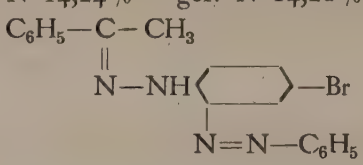
1 gr. Base wurde in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure versetzt unter gleichzeitiger schwacher Erwärmung. Nachdem die rotviolette Farbe des Salzes verschwunden und die Flüßigkeit hellgelb geworden war, schied sich beim Abkühlen das Zinndoppelsalz des Amins ab, das mit verdünnter Natronlauge eine Base lieferte, die beim Umkristallisieren aus Ligroin schwachrosa gefärbte Nadeln mit dem Schmelzpunkt 141° ergab. Durch den Mischschmelzpunkt mit p-Phenylendiamin, der keine Depression ergab, ist es als

solches identifiziert worden. In der Reaktionsflüßigkeit ließ sich Anilin durch die Chlorkalkprobe, außerdem Acetophenon am Geruch feststellen.

Acetophenon-p-brom-phenylhydrazon und Benzoldiazoniumchlorid.

2,9 gr. Acetophenon-p-brom-phenylhydrazon[8] werden in 15 ccm Benzol gelöst, mit etwas Alkohol versetzt, auf 0° abgekühlt und mit der alkoholischen Suspension von 2,8 gr. Deazoniumsalz bei 0° versetzt. Sofort setzt starke Stickstoffentwicklung ein und die Reaktionsflüßigkeit färbt sich rotviolett. Nach 1 Stunde verdünnt man mit dem gleichen Volumen Petroläther, wobei neben unveränderten Hydrazon ein grünlich schwarzes Salz anfällt, das mit Ammoniak behandelt ein gelbes Produkt liefert, das in Alkohol sich schwer löst, daraus in goldgelben Nadeln mit dem Schmelzpunkt 183° kristallisiert. Die Ausbeute an gereinigtem Azohydrazon betrug nur 0,1 gr = 2,9% der theoretischen. Der Stickstoffgehalt entspricht unten verzeichneter Formel.

0,0890 gr Sbst. 11,2 ccm N (19° ccm 734 mm)
$C_{20}H_{17}N_4Br$ ber. N 14,24% gef. N 14,21%



Acetophenon-asym-m-Xylylhydrazon und Benzoldiazoniumchlorid.

5 gr. Acetophenon- asym- m-Xylylhydrazon werden in 20 ccm Benzol gelöst und mit einer Suspension von 7 gr. Diazoniumsalz bei -5° versetzt. Rotvioletter Farbenumschlag und alsbald einsetzende Gasentwicklung zeigen den Reaktionsbeginn an. Nach 2 stündigem Stehen gibt man das gleiche Volumen Aether und einige Tropfen alkoholische Salzsäure hinzu und erhält 4 gr. salzsaure Base in schwarzgrünen feinen Nadeln. Diese liefern in ammoniakalischen Alkohol suspendiert 2 gr. Base, die aus Alkohol in goldgelben, zu Drusen vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 161° kristallisieren. Sie erwiesen sich identisch mit dem schon beschriebenen Azohydrazon aus Acetophenonphenylhydrazon und Benzoldiazoniumchlorid.

Acetophenon-asym-m-Xylylhydrazon und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid.

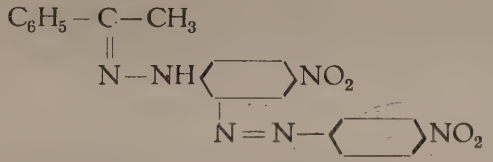
Man löst 5 gr. Hydrazon in 20 ccm Benzol und läßt darauf die Suspension von 7 gr. Diazoniumsalz in 20 ccm. Alkohol bei 0° einwirken. Als Reaktionserscheinung zeigt sich Stickstoffentwicklung

8. Beilstein IV (502).

und rotvioletter Farbenumschlag. Aus der benzolischen Reaktionsflüßigkeit erhielt ich mit Petrolaether dunkelrote Nadeln, die sich in keinem der üblichen Lösungsmittel lösen. Dagegen ließen sie sich sehr gut aus Nitrobenzol umkristallisieren und erschienen in fein glänzenden Blättchen, die in Farbe und Aussehen der Kupferbronze gleichen. Sie beginnen bei 290° zu sintern und sind bei 300° geschmolzen.

0,068 gr. Sbst. 12,2 ccm N (20° 730 mm)
$C_{20}H_{16}N_6O_4$ ber. N 20,79% gef. N 20,1%

Sehr auffallend erscheint, daß dieses Dinitro-azohydrazon nicht auch bei der Kupplung von Nitrophenyldiazoniumchlorid mit Azetophenonphenylhydrazon entsteht, wo doch auch primär der Hydrazinrest herausgeworfen wird.



Acetophenonphenylhydrazon und p-Nitrophenyldiazoniumchlorid.

2,5 gr. p- Nitranilin werden in 9 ccm conz. Salzsäure und 9 ccm Wasser heiß gelöst und bei 0° mit 15 ccm einer 10% Natriumnitritlösung diazotiert. Hierauf wird der Säureüberschuß mit 5,7 gr. Natriumbikarbonat und 15 ccm 40% Natriumacetatlösung ausgeglichen. Andererseits werden 2,9 gr. Acetophenonphenylhydrazon in 50 ccm Alkohol gelöst und bei — 5° mit der Diazoniumsalzlösung versetzt. Es trat lebhafte Stickstoffentwicklung auf und die Reaktionsflüssigkeit nahm eine rotviolette Farbe an. Nach 2 stündigem Stehen in Eiswasser hatten sich rotbraune, feine verfilzte Nadeln abgeschieden, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmelzpunkt 184° zeigen. Aceton löst den Körper leicht, Alkohol und Ligroin schwer. Die Gegenwart der NO_2 Gruppe macht sich durch eine Farbvertiefung nach dunkelrot beim Lösen in alkoholischem Kali bemerkbar. Die Ausbeute beträgt 0,4 gr. Der Mischschmelzpunkt mit synthetisch dargestellten p- Nitrophenylhydrazon des Acetophenons[9] ergab keine Depression, also identisch mit diesem.

0,1685 gr. Sbst. 23 ccm N (18° ccm 735 mm)
$C_{14}H_{13}N_3O_2$ ber. N 16,47% gef. N 16,08%

Der Versuch wurde mit festem Diazoniumsalz ohne Natriumacetat mit beiden Komponenten in Alkohol bei 5° wiederholt und ergab bei Anwendung von 4,5 gr. Diazoniumsalz und 5,5 gr. Hydrazon 3 gr.

9. Ber. 32, S. 1814.

Reinprodukt, was einer Ausbeute von ca. 46% entspricht, während in der wässerigen alkoholischen Lösung nur 11,7% gewonnen wurden.

Die Versuchsbedingungen wurden endlich noch in der Weise variiert, daß ich das Hydrazon in benzolischer Lösung mit dem in Alkohol aufgelösten Diazoniumsalz versetzte. Die Reaktionserscheinungen waren die gleichen, auch wurde eine bessere Ausbeute nicht erzielt.

Acetophenon-p-Bromphenylhydrazon und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

Man löst 7 gr. des Bromphenylhydrazons in 30 ccm Benzol und versetzt bei 0° mit einer Suspension von 7 gr. Diazoniumsalz in 20 ccm Alkohol. Sofort zeigt sich Farbenumschlag nach rotviolett mit gleichzeitig einsetzender Stickstoffentwicklung. Man gibt nach 2 Stunden das gleiche Volumen Aether und einige Tropfen alkoholische Salzsäure hinzu. Da keine Salzabscheidung erfolgt, wurde in späteren Versuchen die benzolisch alkoholische Reaktionsflüßigkeit mit Wasser versetzt, das Benzol abgehoben und nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat Petrolaether zugegeben. Ich erhielt daraus rotbraune Nadeln mit dem Schmelzpunkt 184°, die sich bromfrei und identisch mit dem Acetophenon-p-Nitrophenylhydrazon erwiesen.

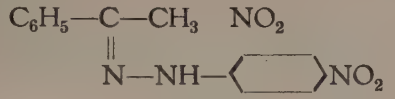
Acetophenonphenylhydrazon und m-Dinitrophenyldiazoniumsulfat.

5 gr. 1-2-4 Dinitranilin werden unter Zugabe von 3 ccm conz. Schwefelsäure in 30 ccm Eisessig heiß gelöst und nach guter Kühlung in kleinen Portionen mit Amylnitrit versetzt, bis alles in Lösung gegangen und die Flüßigkeit sich hellgelb gefärbt hat. Hierauf versetzt man mit Aether, wobei sich das Diazoniumsalz als Oel abscheidet. Dieses des öfteren in Eisessig aufgenommen und mit Aether wieder ausgefällt resultiert in schwach gelb gefärbten Nadeln. 2,9 gr. des Diazoniumsulfates löst man in 30 ccm Eisessig und läßt sie zu der ebenfalls essigsauren Lösung von 2,1 gr. Acetophenonphenylhydrazon bei -5° zufließen. Es beginnt sofort schwache Stickstoffentwicklung, außerdem färbt sich die Reaktionsflüßigekit rotviolett. Nach 2 stündigem Stehen versetzt man mit viel Wasser und erhält 0,4 gr. eines rotbraunen Produktes. Dieses löst sich in Benzol und kristallisiert daraus in feinen, dunkelbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 234°. Der Körper löst sich außerdem leicht in Chloroform und Aceton, schwer in Alkohol.

Analyse:

0,1194 gr. Sbst. 20 ccm N (20° 728 mm)
$C_{14}H_{12}O_4N_4$ ber. N 18,66% gef. N 18,67%

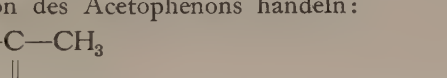
Das Produkt ist als das m-Dinitrophenylhydrazon des Acetophenons erkannt worden:



Acetophenonphenylhydrazon und p-Bromphenyldiazoniumchlorid.

7 gr. des Hydrazons werden in 30 ccm Benzol aufgelöst und mit 7 gr. Bromphenyldiazoniumchlorid, suspendiert in 15 ccm Alkohol bei 0^0 zusammengegeben. Rotviolette Färbung mit alsbald einsetzender Gasentwicklung zeigen den Reaktionsbeginn an. Nach Beendigung derselben wurde mit ammoniakalischem Wasser versetzt, die benzolische Lösung des Reaktionsproduktes abgehoben und mit Kaliumkarbonat getrocknet. Mit Petrolaether versetzt resultierte daraus ein in feinen goldgelben Nädelchen kristallisierendes Produkt mit dem Schmelzpunkt 151^0. Es zeigt die Beilstein'sche Reaktion und ist in Benzol, Aceton und Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich. Die Ausbeute beträgt 0,8 gr. = 3% der Theorie.

Dem Verhalten des Körpers nach dürfte es sich um das p-Bromazophenylhydrazon des Acetophenons handeln:



Benzophenonphenylhydrazon und Benzoldiazoniumchlorid.

Läßt man die Lösung von 2,8 gr. Diazoniumsalz in 20 ccm Alkohol unter guter Kühlung zu dem in 75 ccm Alkohol aufgenommenen Benzophenonphenydrazon fließen, so findet zwar schwache Stickstoffentwicklung statt, die Flüßigkeit färbt sich nach längerem Stehen tief rotbraun, man erhält jedoch beim Verdünnen mit Wasser fast alles Hydrazon zurück.

Der in geringer Menge entstandene Farbstoff konnte auch nicht in größerer Menge isoliert werden, als der Versuch in Benzollösung vorgenommen wurde.

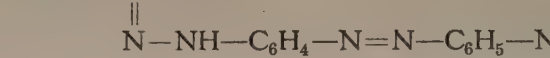
Benzophenonphenylhydrazon[10] und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

1,5 gr. des Hydrazons werden in 15 ccm Benzol unter Zugabe von etwas Alkohol gelöst und auf -5^0 abgekühlt. Dazu läßt man 1,6 gr. Diazoniumsalzlösung (in 15 ccm Alkohol) zufließen. Dieses bewirkt sofortige intensive Rotfärbung und Stickstoffentwicklung. Nachdem diese beendet ist, schüttelt man die Reaktionsflüßigkeit mit Wasser aus, hebt die benzolische Lösung ab und erhält daraus nach dem

10. Ber. 17 S 576.

Trocknen und Verdünnen mit Petrolaether ein prächtig blutrot gefärbtes Produkt mit violettem Oberflächenschimmer. Es löst sich außerdem leicht in Aceton, schwerer in Alkohol und hat den Schmelzpunkt 192–194°. Ausbeute beträgt 0,5 gr. = 29,4% d. Theorie. Wie einleitend bereits bemerkt, ist der Hydrazonrest im vorliegenden Falle im Molekül verblieben und das Diazoniumsalz hat in den Kern des Phenylhydrazins eingegriffen.

Der N-gehalt entspricht dem der Formel:



und ist als Benzophenonphenylhydrazon-azo-nitrobenzol, zu bezeichnen.

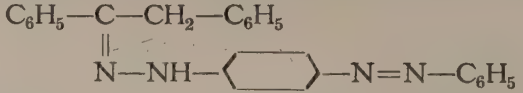
Analyse:

0,14 gr. 20,4 ccm N (22° 737 mm)
$C_{25}H_{19}O_2N_5$ ber. N 16,6% gef. N 16,01%

Desoxybenzoinphenylhydrazon und Benzoldiazoniumchlorid.

Man versetzt die Lösung von 3 gr. Hydrazon in 15 ccm Benzol mit einer Suspension von 2,8 gr. Diazoniumsalz in 20 ccm Alkohol bei 0°. Rotvioletter Farbenumschlag und Gasentwicklung sind wiederum die Reaktionserscheinungen. Aus der Reaktionsflüßigkeit erhält man, nachdem der Alkohol durch Ausschüttelung mit Wasser entfernt und die Benzollösung mit Kaliumkarbonat getrocknet war, mit Petrolaether goldgelbe Nadeln, die aus Alkohol mit dem Schmelzpunkt 138° kristallisieren und in Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich sind.

Ausbeute 0,2 gr. = 5.55% der Theorie. Der N- Gehalt des Kupplungsproduktes entspricht dem eines Azohydrazones von der Formel:



0,1335 gr. Sbst. 17,2 ccm N (25° 730 mm)
$C_{26}H_{22}N_4$ ber. N 14,35% gef. N 14,31%.

Desoxybenzoinphenylhydrazon und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

Man löst molekulare Mengen von Hydrazon und Diazoniumsalz in ca. 25 ccm Alkohol und bringt sie bei -5° zur Reaktion. Die Reaktionsflüßigkeit färbt sich tiefrot mit alsbald einsetzender intensiver Stickstoffentwicklung. Nach Beendigung derselben wird Wasser zugesetzt und das sich abscheidende rote Produkt nach dem Trocknen

mehrmals aus Benzol-Petrolaether umkristallisiert. Der Körper zeigt den Schmelzpunkt 158—160° Kristallform: zu Büschel verwachsene rote derbe, spießige Nadeln mit lebhaftem blauviolettem Oberflächenglanz. Aceton löst sehr leicht, Alkohol schwerer, er resultiert daraus beim vorsichtigen Abkühlen in chromsäurefarbenen Blättchen. Ausbeute: 1 gr. bei 3 gr. Hydrazon, das sind ca. 28% der Theorie. Der Farbstoff ist als Desoxybenzoin-p-nitrophenylhydrazon erkannt worden und ergab mit letztgenanntem aus Desoxybenzoin und p-Nitrophenyldrazin dargestellt, keine Schmelzpunktsdepression.

0,1792 gr. Sbst. 20 ccm N (17.° 735 mm)
$C_{20}H_{17}N_3O_2$ ber. N 12,65% gef. N 12,7%.

Acetophenonbenzylphenylhydrazon und Benzoldiazoniumchlorid.

Darstellung des Hydrazons:

2 gr. Acetophenon werden mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und mit der molekularen Menge Benzylphenylhydrazin unter Zugabe einiger Tropfen Eisessig versetzt. Nach etwa 1 stündigem Stehen wurde das Hydrazon durch Wasserzusatz als Oel abgeschieden, das nach längerer Zeit zu Kristallen erstarrte, die den Schmelzpunkt 55—58° zeigen; es sind lange gelblich weiße Nadeln, die sich sehr leicht in Benzol, etwas weniger in Alkohol und ziemlich schwer in Petrolaether lösen.

Analysen des Hydrazons:

0,1208 gr. Sbst. 10 ccm N (20° 737 mm)
$C_{20}H_{20}N_2$ ber. N 9,06% gef. N 9,35%.

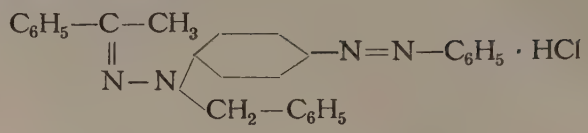
2 gr. dieses Hydrazons werden in 20 ccm Benzol unter Zugabe von etwas abs. Alkohol gelöst und auf −10° abgekühlt. Dazu gibt man die ebenfalls gutgekühlte alkoholische Lösung von 1,2 gr. Diazoniumsalz. Man läßt das Reaktionsgemenge sich auf Zimmertemperatur erwärmen, wobei keine oder geringe N- Entwicklung zu beobachten ist und sich nach 2 stündigem Stehen die Flüßigkeit tief dunkelrot gefärbt hat. Hierauf versetzt man sie mit dem gleichen Volumen Aether, worauf sich dunkelrote derbe Kristalle an der Gefäßwand abscheiden. Dieses rote Salz läßt sich aus Alkohol-Aether umkristallisieren und erscheint dann in hellroten Kristallen. Die Base bildet ein gelbrotes Oel, das bei Zimmertemperatur nicht erstarrt.

Analysen des Chlorids:

0,1457 gr. Sbst. 15,9 ccm N (19° 738 mm)
$C_{27}H_{24}N_4$. HCl ber. 12,7% N gef. 12,39% N.

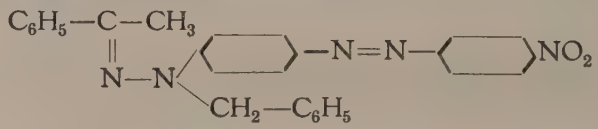
0,201 gr. Sbst. 0,0680 gr. Ag. Cl
$C_{27}H_{24}N_4$. HCl ber. 8,06% Cl gef. 8,36% Cl.

Formel des Chlorids.



Acetophenon- Benzylphenylhydrazon und p- Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

3 gr. Hydrazon werden in 70 ccm abs. Alkohol gelöst, auf —5° abgekühlt und mit der ebenfalls gutgekühlten Suspension von 1,85 gr. Diazoniumsalz in 200 ccm Alkohol tropfenweise versetzt. Schon die ersten Tropfen rufen eine blutrote Färbung hervor, begleitet von schwacher Stickstoffentwicklung. Nach 1 stündigem Stehen bei —5° hatten sich dunkelrotbraune Kristalle abgeschieden, deren Ausbeute 1,5 gr. betrug. Aceton löst sie leicht, Alkohol, Ligroin und Benzol dagegen schwer. Aus wenig Aceton unter Zusatz des gleichen Volumens Alkohol umkristallisiert, erscheint das Produkt in metallisch glänzenden, dunkelbraunroten Nädelchen, die im durchfallenden Licht braunrot aufleuchten. Schmelzpunkt 128—130°.



Analyse:

0,1158 gr. Subst. 16,4 ccm N (24° 738 mm)
$C_{27}H_{24}N_5O_2$ ber. 15,57% N. gef. 15,8% N.

Acetophenonoxim mit Benzoldiazoniumchlorid.

Unter den analogen Reaktionsbedingungen trat keine Kupplung der Komponenten ein, desgleichen auch nicht mit dem p-Nitrophenyldiazoniumsalz.

Acetophenonoxim mit Benzoldiazoniumchlorid.

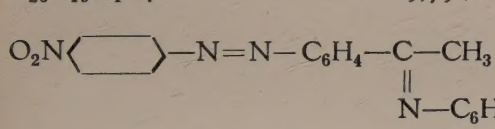
3,9 gr. des Anils in möglichst wenig verdünntem Aethylalkohol gelöst und bei -5° mit der doppelt molaren alkoholischen Diazoniumsalzlösung versetzt worden. Die Reaktionsflüssigkeit nahm nach 1 stündigem Stehen dunkelrote Farbe an und schied beim Verdünnen mit Wasser ein ebenso gefärbtes Oel ab, das mit Aether extrahiert, und nach dem Trocknen mit Kaliumkarbonat, mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure versetzt, ein in feinen roten bis rotbraunen Nadeln kristallisierendes Salz ergab. Die Ausbeute,

betrug 2 gr. Durch Behandlung mit Sodalösung erhielt ich eine gelbe Base, die sich als p-Amioazobenzol erwies.

Acetophenonanil und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid.

2,9 gr. Anil wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit der ebenfalls alkoholischen Lösung von 3,7 gr. Diazoniumsalz bei 0° versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich intensiv rotbraun, ohne daß sich Stickstoffentwicklung bemerkbar machte. Nach $^1/_2$ stündigem Stehen bei 0° versetzt man mit Eiswasser, worauf sich ein orangenfarbenes Produkt abscheidet, das halogenfrei ist. Ausbeute 1,8 gr. Rohprodukt. Es löst sich leicht in Aceton und Benzol, schwer in Alkohol und sehr schwer in Ligroin und Petroläther. Aus Benzol-Petroläther umkristallisiert zeigt es den Schmelzpunkt 130° und stellt bräunlich orangengefärbte zu Drusen vereinigte feine Nadeln dar. In conzentrierter Schwefelsäure löst sich das Produkt mit gelbroter Farbe.

Analyse: 0,1267 gr. Subst. 22,2 ccm (22° 735 mm)
$C_{26}H_{19}O_4N_7$ ber. 19,79% N gef. 19,61% N.



Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Angewandte Chemie zu Erlangen unter Leitung von Geheimrat Professor Dr. M. Busch durchgeführt und der hohen naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Erlangen als Inaugural-Dissertation vorgelegt.

Es sei mir hier gestattet meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Professor Dr. M. Busch für die Anregung und vielseitige Unterstützung meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Konrad Schmidt, Sohn des Bäckermeisters Heinrich Schmidt und seiner Ehefrau Kunigunde geb. Rank, wurde am 13. Mai 1902 zu Erlangen geboren. Ich bin evangelischer Konfession und besitze die bayrische Staatsangehörigkeit. Nach Absolvierung der Realschule zu Erlangen im Jahre 1918 besuchte ich die Kreisoberrealschule Nürnberg, die ich 1921 mit dem Abitur verließ. Anschließend widmete ich mich dem Chemiestudium an der Universität Erlangen und bestand 1924 das erste, im Mai 1926 das zweite Verbandsexamen. Vorliegende Arbeit wurde im Mai 1926 begonnen und im Wintersemester 1928/29 beendet.